








FLUORO-CHEMICAL ADHESIVE MATERIAL AND LAYERED PRODUCT OBTAINED WITH THE SAME

Patent number: WO0118142
Publication date: 2001-03-15
Inventor: SAGISAKA SHIGEHITO (JP); KATO TAKETO (JP); INABA TAKESHI (JP); ARASE TAKUYA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)
Applicant: DAIKIN IND LTD (JP); SAGISAKA SHIGEHITO (JP); KATO TAKETO (JP); INABA TAKESHI (JP); ARASE TAKUYA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)
Classification:
- international: *B29C47/06; B32B1/02; B32B1/08; B32B7/12; B32B27/08; B32B27/34; C09J127/12; C09J127/18; B29C47/06; B32B1/00; B32B7/12; B32B27/08; B32B27/34; C09J127/00; (IPC1-7): C09J127/12*
- european: B29C47/06; B32B1/02; B32B1/08; B32B7/12; B32B27/08; B32B27/34; C09J127/12; C09J127/18
Application number: WO2000JP06126 20000908
Priority number(s): JP19990254208 19990908

Also published as:

 EP1245657 (A1)
 US6740375 (B1)
 CN1183219C (C)

Cited documents:

 WO9858973
 EP0866108
 JP6322336
 EP0601754

Report a data error here

Abstract of WO0118142

A fluorochemical adhesive material which comprises a fluoroethylene polymer which has a carbonate group and/or carbonyl halide group at a polymer chain end or in a side chain and in which the total number of the carbonate and carbonyl halide groups is less than 150 per 1×10^6 carbon atoms constituting the main chain. The material tenaciously adheres directly to substrates such as metals, glasses, and resins while retaining excellent properties inherent in the fluoropolymer, such as chemical resistance, solvent resistance, weatherability, and unsusceptibility to fouling.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/18142 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 127/12 [JP/JP]. 稲葉剛志 (INABA, Takeshi) [JP/JP]. 荒瀬琢也 (ARASE, Takuya) [JP/JP]. 清水哲男 (SHIMIZU, Tet-suo) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06126
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 8 日 (08.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/254208 1999 年 9 月 8 日 (08.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 匂坂重仁 (SAG-ISHAKA, Shigehito) [JP/JP]. 加藤丈人 (KATO, Taketo)
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORO-CHEMICAL ADHESIVE MATERIAL AND LAYERED PRODUCT OBTAINED WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素接着性材料及びそれを用いた積層体

(57) Abstract: A fluorochemical adhesive material which comprises a fluoroethylene polymer which has a carbonate group and/or carbonyl halide group at a polymer chain end or in a side chain and in which the total number of the carbonate and carbonyl halide groups is less than 150 per 1×10^6 carbon atoms constituting the main chain. The material tenaciously adheres directly to substrates such as metals, glasses, and resins while retaining excellent properties inherent in the fluoropolymer, such as chemical resistance, solvent resistance, weatherability, and unsusceptibility to fouling.

(57) 要約:

ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基および/またはカルボン酸ハライド基を有し、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の数の合計が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料は、フッ素ポリマーの有する優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性などの特性を維持したまま、さらに金属やガラス、樹脂などの基材に対して直接強固な接着性を与える。

WO 01/18142 A1

明 細 書

含フッ素接着性材料及びそれを用いた積層体

5 発明の分野

本発明は、種々の合成樹脂などの有機材料や金属、ガラスなどの無機材料といった多種の材料に対して強固に接着しうる含フッ素接着性材料に関する。さらにそれを用いた積層体、成形品およびその成形品を得るための製法に関する。

10 関連技術

従来、含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、耐候性、表面特性（低摩擦性など）、電気絶縁性に優れているため種々の用途に用いられている。特に、耐溶剤性という面では、ほとんどの溶剤に不溶であり、かつ、溶剤の浸透や透過に対しても高い耐性をもつため、燃料や塗料、薬液の移送のチューブや管のライニングに広く用いられている。

一方、含フッ素ポリマーは、一般的に機械的強度や寸法安定性が不充分であったり、価格的に高価であったりする。

そこで含フッ素ポリマーの長所を最大限に生かし、欠点を最小限とするため、含フッ素ポリマーと他の有機材料や無機材料との接着、積層化などの複合化の検討が種々行なわれている。

しかし、含フッ素ポリマーと他の材料とを直接接着させることは一般的に困難で、熱融着などで接着を試みても、接着強度が不充分であったり、ある程度の接着力が得られる場合であっても接着力がばらつきやすく、接着性の信頼性が不充分であることが多かった。

25 含フッ素ポリマーと他の材料とを接着させる方法として、

1. 一方あるいは両方の材料からなる成形品の表面をサンドブラスター処理などで物理的に荒らす方法、
2. 含フッ素ポリマーから得られる成形品に対してナトリウム・エッチング、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理を行なう方法、

3. 接着剤を用いて接着させる方法

などが主に検討されているが、前記1、2については、処理工程が必要となり、また、工程が複雑で生産性が悪い。また、材料の種類や成形品の形状が限定され、えられた積層体の外観上の問題(着色や傷)も生じやすい。さらには、これらの処理を施しても、接着力の著しい向上は認められない。

前記3の接着剤の検討も種々行なわれている。しかし、一般に使用されているハイドロカーボン系の接着剤は、接着力が不十分であるとともに、この接着剤を用いた積層体も接着剤層の耐熱性、耐薬品性、耐水性が不十分であるために、温度変化や、環境変化により接着力が維持できなくなり、信頼性に欠け、また、含フッ素ポリマーが持つ上述の優れた特性を積層体に付与することが困難となる。

一方、官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた接着剤または接着剤組成物による接着の検討が行なわれている。

たとえば含フッ素ポリマーに無水マレイン酸やビニルトリメトキシシランなどに例示されるカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有するハイドロカーボン系単量体をグラフト重合した含フッ素ポリマーを接着剤に用いた報告(たとえば特開平7-18035号、特開平7-25952号、特開平7-25954号、特開平7-173230号、特開平7-173446号、特開平7-173447号各公報)やヒドロキシアルキルビニルエーテルのような官能基を含むハイドロカーボン系単量体をテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンと共重合して得た含フッ素共重合体と、イソシアナート系硬化剤からなる接着性組成物を、塩化ビニルとコロナ放電処理されたETFE(エチレン/テトラフルオロエチレンポリマー)との接着剤に用いた報告(たとえば特開平7-228848号公報)がなされている。

これら、ハイドロカーボン系の官能基含有モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素ポリマーを用いた接着剤または接着剤組成物は、それ自体の耐熱性が充分には改良されておらず、高温での使用時に分解・発泡などが起き、接着強度を低下させたり、剥離したり、着色したりする。また前記特開平7-228848号公報記載の接着剤組成物を使用する場合には、フッ素樹脂(ETFE)は予めコロナ放電処理を施す必要があり、経済的ではない。

また、カルボン酸やその誘導体を含有するパーフルオロビニルエーテル化合物
を含フッ素モノマーと共重合して得た官能基を有する含フッ素ポリマーを接着剤
や接着剤組成物に用いたものが報告されている。米国特許第4916020号明
細書には、カルボン酸基、それらの誘導体を有するパーフルオロビニルエーテル
5 をテトラフルオロエチレンなどと共重合して官能基を有する含フッ素ポリマーを
合成し、これを用いた積層体が記載されている。

しかし、これは、カルボン酸基などを有する前記の含フッ素ポリマーがエポキシ
樹脂やウレタン樹脂といった接着性樹脂を介して金属やその他の材料に積層し
たものであって、直接金属やガラス、その他の樹脂に接着したものでなく、使用
10 時におけるエポキシ樹脂やウレタン樹脂などの耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性に問
題がある。また、この報告には、金属やガラス、その他の樹脂に含フッ素ポリマ
ーを直接接着させる方法は明記されていない。

発明の概要

15 本発明の目的は、前記従来の問題点を解決し、含フッ素ポリマーの有する優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性、非粘着性などの特性を維持したまま、
さらに金属やガラス、樹脂などの材料に対して直接強固な接着力を与えうる含フ
ッ素接着性材料、これを用いた積層体および成形品を提供することにある。さら
に、本発明の目的は、特に加熱溶融接着によって前記材料と強固に接着しうる含
20 フッ素接着性材料およびそれらからなる積層体を提供することにある。

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー鎖末端または側鎖に、ある範囲内の
数のカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチ
レン性重合体からなる。本発明者らは、含フッ素エチレン性重合体にカーボネー
ト基もしくはカルボン酸ハライド基を導入することによって、フッ素樹脂の接着
25 の際に通常行われる表面処理や接着性樹脂(プライマーなど)の被覆などを行わな
くとも、含フッ素接着性材料が合成樹脂や金属、ガラス、その他の材料に対し、
驚くべき強力な接着力を示すことを見出した。

さらに本発明者らは、含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基とカルボン
酸ハライド基の合計数をある範囲内で限定することによって、接着操作に伴うカ

ーボネート基あるいはカルボン酸ハライド基の化学変化に起因するガスの発生を最小限に抑え、それによって接着力を上昇させることができることを見出した。

またさらに本発明者らは特定の含フッ素エチレン性重合体及び相手材料、特定の成形条件を選択することによって、強固な接着力を保った積層体及びそれを用いた成形品を得ることができることを見出した。

発明の詳細な説明

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有し、カーボネート基を有する場合は、そのカーボネート基の数が含フッ素エチレン性重合体の主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個未満である含フッ素エチレン性重合体、カルボン酸ハライド基を有する場合は、そのカルボン酸ハライド基の数が含フッ素エチレン性重合体の主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個未満である含フッ素エチレン性重合体、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の両方を有する場合は、それらの基の合計数が含フッ素エチレン性重合体の主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる。本発明においては、カルボン酸ハライド基のみの数が、含フッ素エチレン性重合体の主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 100 個未満であってよい。なお、以下の説明においては、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を総称して、単に「カルボニル基含有官能基」という。

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー鎖末端または側鎖にカルボニル基含有官能基を有し、そのカルボニル基含有官能基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる。150 個以上でも十分な接着力を示すが、150 個未満としたときには、接着操作に伴い、カーボネート基あるいはカルボン酸ハライド基の化学変化に起因するガスの発生を抑えることができ、接着力を上昇させ、接着力のバラツキを抑制することができる。また、カルボニル基含有官能基数を 150 個未満とすることにより、含フッ素接着性材料の耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。

また、本発明の含フッ素エチレン性重合体中のカルボニル基含有官能基の数は

接着される材料の種類、形状、接着の目的、用途、必要とされる接着力、含フッ素接着性材料の形態と接着方法などの違いにより150個未満の範囲で、適宜選択されるが、好ましくはカルボニル基含有官能基の数が炭素数 1×10^6 個に対し、100個未満、さらに好ましくは、80個未満、特に50個未満である。カルボニル基含有官能基の下限は10個、好ましくは20個、例えば30個であつてよい。

含フッ素接着性材料は、良好な初期接着力を発現するだけでなく、温度変化(低温や高温での使用など)、水や薬品、溶剤の浸透などに対しても良好な耐久性を示す。

本発明の含フッ素エチレン性重合体中のカーボネート基とは、一般に $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ の結合を有する基であり、具体的には、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$ 基[Rは水素原子、有機基(例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基(特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基)、エーテル結合を有する $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基など)又はI、II、VII族元素である。]の構造のものである。カーボネート基の例は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ などが好ましく挙げられる。

本発明の含フッ素エチレン性重合体中のカルボン酸ハライド基とは、具体的には $-\text{COY}$ [Yはハロゲン元素]の構造のもので、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ などが例示される。

なお、本発明の含フッ素エチレン性重合体中のカルボニル基含有官能基の含有量は、赤外吸収スペクトル分析により測定して算出することができる。これらのカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料はそれ自体、含フッ素ポリマーがもつ耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性、非粘着性などの優れた特性を維持することができ、接着後の積層体に含フッ素ポリマーが有するこのような優れた特徴を低下させずに与えうる。本発明の含フッ素エチレン性重合体は、耐薬品性、耐溶剤性の観点から、塗料、接着剤等の分野で使用されるエステル系、ケトン系等の汎用の溶剤(特に、非フッ素溶剤)に不溶であることが好ましい。なお、本発明における「溶剤に不溶」とは、フッ素樹脂の融点以下で、かつ、溶剤の沸点以下である一般に使用される温度条

件（例えば、0～100℃、特に20℃）の下で、フッ素樹脂と溶剤とを接触させ、充分な期間（例えば、1時間～1日、特に24時間）放置した場合でも、目視においてフッ素樹脂の溶け残りが観測される状況を意味する。

5 本発明の含フッ素エチレン性重合体において、カルボニル基含有官能基は、ポリマー鎖末端又は側鎖に結合している。

より具体的には、

（1）カーボネート基のみをポリマー鎖末端又は側鎖に有し、主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個未満である含フッ素エチレン性重合体からなるもの、

10 （2）カルボン酸ハライド基のみをポリマー鎖末端又は側鎖に有し、主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個未満である含フッ素エチレン性重合体からなるものの、

（3）カーボネート基とカルボン酸ハライド基の両方を有し、これら官能基の合計が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個未満である含フッ素エチレン性重合体からなるもの

15 があり、（1）～（3）のいずれのものであってもよい。しかし、より好ましくは（1）または（3）の具体例を採ることが望ましい。カーボネート基は、常温（20℃）から成形温度までの温度範囲で極めて安定であるので、（1）の具体例を採った場合、ペレットの取り扱いが容易となる利点がある。また、カーボネート基とカルボン酸ハライド基では、反応速度と反応のし易さに大きな違いがあるため、両方の反応基を有する（3）の具体例の場合、接着反応条件の幅が広がり、接着強度の上昇もある。

20 ポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体とは、ポリマー鎖の片末端又は両末端にカルボニル基含有官能基を有するものである。一方、側鎖にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体とは、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有するエチレン性単量体と、それ以外の含フッ素エチレン性単量体との共重合体の構造を有するものである。1つのポリマー鎖の末端と側鎖の両方にカルボニル基含有官能基を有するものであってもよい。

そのなかでも、ポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する接着性材料

が、耐熱性、機械特性、耐薬品性を著しく低下させない理由で又は生産性、コスト面で有利である理由で好ましいものである。

5 なお、本発明で用いるポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体とは、厳密には、1つのポリマー鎖の片末端または両末端にカルボニル基含有官能基をもつポリマー鎖のみで構成されているものだけでなく、片末端あるいは、両末端にカルボニル基含有官能基を有するポリマー鎖と、カルボニル基含有官能基を含まないポリマー鎖との混合物であっても良い。

10 つまり、含フッ素エチレン性重合体中にカルボニル基含有官能基を含まない含フッ素エチレン性重合体が存在していても、全体として（すなわち、カルボニル基含有官能基を含む含フッ素エチレン性重合体とカルボニル基含有官能基を含まない含フッ素エチレン性重合体の合計において）主鎖炭素 1×10^6 個に対し、150個未満、好ましくは100個未満、より好ましくは80個未満、特に50個未満のカルボニル基含有官能基をもつものであれば、各種材料との接着性を損なうものではない。

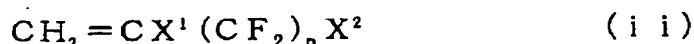
15 本発明の含フッ素エチレン性重合体の種類、構造は、目的、用途、使用方法により適宜選択されるが、なかでも結晶融点又はガラス転移点が 270°C 以下であることが好ましく、特に加熱溶融接着加工により積層化する場合、特にカルボニル基含有官能基と他の材料との接着性を最大限に発揮でき、基材と直接強固な接着力を与えうる。また、好ましくは、結晶融点又はガラス転移点が 230°C 以下、
20 さらに好ましくは 210°C 以下、例えば 200°C 以下である場合に、比較的耐熱性の低い有機材料との積層も可能となる点で好ましい。

25 なお、本発明でいう「結晶融点」および「ガラス転移点」とは、注目するポリマーが結晶性で、後述のDSC測定で結晶融点を与える場合には、結晶融点のみを意味し、DSC測定で結晶融点が検出されない場合には、ガラス転移点のみを意味する。

含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体（単独重合体または共重合体）である。

含フッ素エチレン性単量体は、少なくとも1つのフッ素原子を有するオレフィン性不飽和単量体であり、具体的には、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリ

デン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、式(i i) :



[式中、X¹はH又はF、X²はH、F又はCl、nは1～10の整数である。]

5 で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類などである。

又、本発明の含フッ素エチレン性重合体は、上記含フッ素エチレン性単量体単位およびフッ素を有さないエチレン性単量体単位を有する共重合体であってもよい。

10 含フッ素エチレン性単量体とフッ素を有さないエチレン性単量体は、10～100モル% (例えば30～100モル%) と0～90モル% (例えば0～70モル%) の量比であってよい。

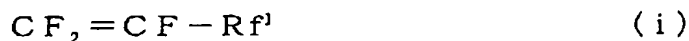
15 フッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性などを低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

そのなかでも耐熱性、耐薬品性の面で、テトラフルオロエチレン単位を必須成分とする含フッ素エチレン性重合体、成形加工性の面でフッ化ビニリデン単位を必須成分とする含フッ素エチレン性重合体が好ましい。

20 本発明の含フッ素エチレン性重合体においては、含フッ素エチレン性単量体の種類、組合せ、組成比などを選ぶことによって重合体の結晶融点またはガラス転移点を調整することができ、またさらに樹脂状のもの、エラストマー状のものどちらにもなりうる。接着の目的や用途、積層体の目的や用途に応じて、含フッ素エチレン性重合体の性状は適宜選択できる。

含フッ素エチレン性重合体の好ましい具体例としては、

- 25 (I) テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位を含有する共重合体、
 (I I) フッ化ビニリデン単位を含有する重合体、および
 (I I I) テトラフルオロエチレン単位と式(i) :



[式中、R^{f1}はCF₃またはOR^{f2} (R^{f2}は炭素数1～5のパーフルオロアルキ

ル基である。)である。]

で示される単量体の単位を含有する共重合体が挙げられる。

5 テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位を含有する共重合体(I)として、カルボニル基含有官能基を有する単量体を除いた(側鎖にカルボニル基含有官能基を有する場合)単量体全体に対し、テトラフルオロエチレン単位20～90モル% (例えば20～60モル%)、エチレン単位10～80モル% (例えば20～60モル%) 及びこれらと共重合可能な単量体単位0～70モル%とからなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体があげられる。

10 共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、式(i i)



[式中、X¹はHまたはF、X²はH、FまたはCl、nは1～10の整数である。]

15 で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、プロピレンなどがあげられ、通常これらの1種又は2種以上が用いられる。

これら例示のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、とくに耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性に優れている点で好ましい。

20 これらのなかでも、

(I-1) テトラフルオロエチレン単位62～80モル%、エチレン単位20～38モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、

(I-2) テトラフルオロエチレン単位20～80モル%、エチレン単位10～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位0～30モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体の優れた性能を維持し、融点的にも比較的

25 低くすることができ、他材料との接着性にも優れる点で好ましい。

フッ化ビニリデン単位を含有する重合体(II)として、カルボニル基含有官能

- 5 基を有する単量体を除いた(側鎖にカルボニル基含有官能基を有する場合)単量体全体に対し、フッ化ビニリデン単位10～100モル%、テトラフルオロエチレン単位0～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン又はクロロトリフルオロエチレンのいずれか1種以上の単位0～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体が好ましい例である。

さらに具体的には

- (I I - 1)カルボニル基含有官能基を有するポリフッ化ビニリデン(PVdF)
 (I I - 2)フッ化ビニリデン単位30～99モル%、テトラフルオロエチレン単位1～70モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体
 10 (I I - 3)フッ化ビニリデン単位60～90モル%、テトラフルオロエチレン単位0～30モル%、クロロトリフルオロエチレン単位1～20モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体
 (I I - 4)フッ化ビニリデン単位60～99モル%、テトラフルオロエチレン単位0～30モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位1～10モル%からなるカル
 15 ボニル基含有官能基を有する共重合体
 (I I - 5)フッ化ビニリデン単位15～60モル%、テトラフルオロエチレン単位35～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体
 などが好ましくあげられる。

- 20 フッ化ビニリデン単位を含有するカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(I I)は耐候性などに優れ、さらに低温での成形や加工が可能であるため、それほど耐熱性を有さない有機材料などとの積層化も可能である。

重合体(I I I)として、

- (I I I - 1)テトラフルオロエチレン単位65～95モル%、好ましくは75
 25 ～95モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～35モル%、好ましくは5～25モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、
 (I I I - 2)テトラフルオロエチレン単位70～97モル%、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ (Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)単位3～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、

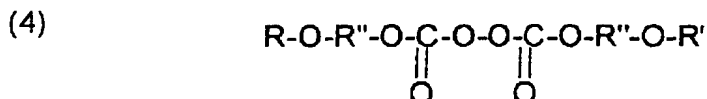
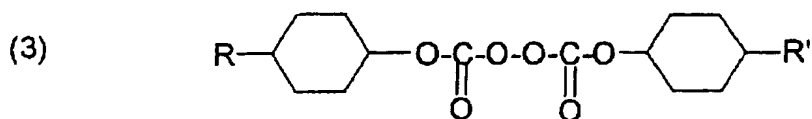
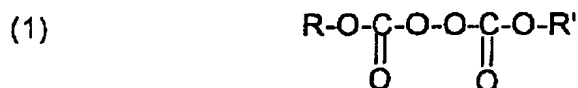
(I I I - 3) テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ (Rf^2 は前記と同じ) 単位からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位と $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ 単位の合計が5～30モル%である共重合体

5 などが好ましい。

これらは、所謂、パーフルオロ系共重合体でもあり、含フッ素ポリマーの中でも耐熱性、耐薬品性、撥水性、非粘着性、電気絶縁性などに最も優れている。

本発明の含フッ素エチレン性重合体は、カルボニル基含有官能基またはその誘導体を有するエチレン性単量体を、目的の組成の含フッ素ポリマーに合わせた含
10 フッ素エチレン性単量体および／または非フッ素エチレン性単量体と共重合することにより得られる。又一方ポリマー分子末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体を得るためには、種々の方法を採用することができるが、パーオキシカーボネート系のパーオキサイドを重合開始剤として用いる方法が、経済性の面、耐熱性、耐薬品性など品質面で好ましく採用できる。

15 末端カルボニル基含有官能基を導入するために用いられるパーオキシカーボネートとしては下記式(1)～(4)：



[式中、RおよびR'は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、R''は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基を表す。]

で示される化合物が好ましく用いられる。

とりわけ、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどが好ましい。

パーオキシカーボネートの使用量は、目的とする重合体の種類(組成など)、分子量、重合条件、使用するパーオキシカーボネートの種類によって異なるが、重合で得られる重合体100重量部に対して、0.05～20重量部、特に0.1～10重量部であることが好ましい。

重合方法としては、工業的には含フッ素系溶媒を用い、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを使用した水性媒体中での懸濁重合が好ましいが、他の重合方法、例えば溶液重合、乳化重合、塊状重合、なども採用できる。

懸濁重合においては、水に加えて含フッ素系溶媒を使用してよい。懸濁重合に用いるフッ素系溶媒としては、ハイドロクロロフルオロアルカン類(例えば、 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$)、クロロフルオロアルカン類(例えば、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$)、パーフルオロアルカン類(例えば、パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)が使用でき、中でもパーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素系溶媒の使用量は、重合時の懸濁安定性、経済性の面から、水に対し10～100重量%とするのが好ましい。

重合温度は特に限定されないが、0～100℃でよい。

重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常0～100kgf/cm²Gであってよい。

5 本発明の含フッ素エチレン性重合体の製造に際しては、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤、例えばイソペンタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどのハロゲン化炭化水素を用いることができる。

末端のカーボネート基の含有量は、重合条件を調整することによってコントロールできる。とりわけ重合開始剤として用いるパーオキシカーボネートの使用量、連鎖移動剤の使用量、重合温度などによってコントロールできる。

10 ポリマー分子末端にカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体を得るためには、種々の方法を採用できるが、例えば、前述のカーボネート基を末端に有する含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基を加熱させ熱分解（脱炭酸）させることにより得ることができる。

15 カーボネート基の種類、含フッ素エチレン性重合体の種類によって異なるが、重合体自体が270℃以上、好ましくは280℃以上、特に好ましくは300℃以上になるよう加熱するのが好ましい。加熱温度の上限は、含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基以外の部位の熱分解温度以下にすることが好ましく、具体的には、400℃以下、特に好ましくは350℃以下である。

20 本発明の含フッ素エチレン性重合体は、それ自体が有する接着性と耐熱性や耐薬品性などを損なわないため、単独で接着性材料に用いることが好ましいが、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボンなどの種々の充填剤を配合できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外にまた他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの樹脂、合成ゴムなどを配合することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、成形性改善などが可能となる。

25 含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料は、粉体やペレット、あらかじめ成形されたフィルムやシート、成形品、または水性分散体、有機溶剤分散体など種々の形態で用いることができる。

これら種々の形状に加工された含フッ素接着性材料を他材料と接触させ、たと

えば加熱・加圧状態などに保つような操作を行なうことによって含フッ素接着性材料と他材料の間の良好な接着状態が形成される。本発明の含フッ素接着性材料は特に加熱溶融状態で他材料と接触させることによってより強固な接着力をうることができる。

- 5 本発明の含フッ素接着性材料のなかでも特に溶融成形が可能なものは、それ自体を成形材料として用いて、射出成形、押出成形、インフレーション成形、コーティング、金型などを用いるインサート成形などの従来公知の成形方法により、成形品を製造できる。また共押出成形により直接、フィルム、シート、チューブ、ホースなどの形状の積層体を製造することもできる。また、フィルムやシートを製造し、このフィルムやシートを他の材料と積層して積層体を製造できる。

10 以上にあげた本発明の種々の含フッ素接着性材料は、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

- 15 たとえば、本発明の含フッ素接着性材料を粉体や、水性分散体、有機溶剤分散体とすることによって、塗料用の組成物とすることができ、含フッ素接着性材料がもつ種々の材料との接着性を利用し、含フッ素塗料用のプライマーとして用いることができる。

 本発明では、前記含フッ素接着性材料を成形して含フッ素接着性フィルム(以下、「接着性フィルム」ともいう)とすることができる。

- 20 複合材料の開発、接着作業の合理化、自動化、公害防止の観点から、ホットメルト接着剤は進歩してきたが、一般のホットメルト接着剤はアプリケーションの使用が必要条件となる。これに対し、フィルム状接着剤は、アプリケーションを必要とせず基材の上にまたは基材間に挟み込み、熱圧着することにより接着でき、工程が単純であることから有利である。また、基材の全面に均一な接着層を形成するため、接着むらのない均一な接着力がえられ、相溶性のないまたは悪い基材間の接着にも対応できる。さらに、種々の形状にカットして使用でき、作業ロスが少なく作業環境もよく、コスト的にも有利である。

 本発明の接着性フィルムは以上の利点を有しているものである。

 前述に示した含フッ素接着性材料のなかから、用途や目的、フィルム製造工程、接着方法に応じて種々の含フッ素接着性材料を用いた接着性フィルムの製造が可

能であるが、接着性フィルム自体が耐熱性、耐薬品性、機械特性、積層体の使用温度での非粘着性などを有すること、熔融成形などに代表される効率的なフィルム成形が可能であり、一般のフッ素樹脂の中でも比較的低温で良好な成形性を持ち、薄膜化や均一化が可能であること、また種々の熱圧着法により比較的低温で溶解し、種々の基材に強固に、きれいに接着させることができることなどの理由で、前記共重合体(I)、(I I)または(I I I)からなる含フッ素接着性材料、さらに具体的には、前記(I-1)、(I-2)、(I I-1)、(I I-2)、(I I-3)、(I I-4)、(I I I-1)、(I I I-2)、(I I I-3)からなるものを用いて熔融成形して得た含フッ素接着性フィルムが好ましい。

本発明の含フッ素接着性フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、とくに限定されないが、1~3000 μ mのものが用いられ、好ましくは3~500 μ m、とくに好ましくは5~300 μ mである。

薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行なうときの取扱いが困難でしわや破損、外観不良が起りやすく、また接着強度、機械的強度、耐薬品性、耐候性の点でも不十分となる場合がある。厚すぎるフィルムはコスト、接着工程における作業性の点で不利となる。

さらに本発明は、

(A-1) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(D-1) カルボニル基含有官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層とを積層して、含フッ素接着性積層フィルム(以下、「接着性積層フィルム」ともいう)とすることができる。

つまり、一面は、カルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料により他の基材との接着性を有し、もう一方の面は、一般の含フッ素ポリマーからなる層で、含フッ素接着性材料の面を基材に接触させ、熱圧着などの操作により接着させることにより、含フッ素ポリマーの優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、耐汚染性、非粘着性、低摩擦性、電気特性などの優れた特性を基材または基材を含めた積層体に与える。

本発明の(A-1)と(D-1)を積層してなる接着性積層フィルムにおいて、含フッ素エチレン性重合体(D-1)は、具体的にはポリテトラフルオロエチレン

(PTFE)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン系共重合体(FEP)、エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体(ETFE)、エチレンークロロトリフルオロエチレン系共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデン系共重合体などから選ぶことができる。本発明の接着性積層フィルムの良好な成形性や接着加工性を(A-1)、(D-1)とを積層する時点で、あるいは他の材料と接着させる場面で維持、利用するためにも、(D-1)は結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の含フッ素エチレン性重合体から選ばれるのが好ましい。それによって前述の含フッ素ポリマーの優れた特性を、基材、基材を含めた積層物に与えることができ、好ましい。

本発明の2層からなる接着性積層フィルムの各層を構成する材料は目的、用途、加工方法などにより種々選択できるが、接着性、相溶性の良好な組合せが好ましい。

具体的には、2層のうち接着性を有する層(A-1)は、含フッ素エチレン性重合体からなる層(D-1)と類似の組成に、接着性を付与するカルボニル基含有官能基を導入した重合体から選択されることが好ましい。

さらに具体的には、

i) (A-1) 前記共重合体(I)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(D-1) テトラフルオロエチレン単位、エチレン単位を主成分とする共重合体からなる層とを積層してなる含フッ素接着性積層フィルムが、優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、機械的性質などに加え、熔融成形加工性に優れている点で好ましく、また、

ii) (A-1) 前記重合体(II)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(D-1) PVdF、フッ化ビニリデン系共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体からなる層とを積層してえられる含フッ素接着性積層フィルムが、耐候性、耐溶剤性、成形加工性に優れている点で好ましい。

iii) (A-1) 前記重合体(III)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(D-1) テトラフルオロエチレン単位75~100モル%と式(i)：

$$CF_2 = CFRf^1 \quad (i)$$

〔式中、 Rf^1 は CF_3 又は ORf^2 (Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。)である。〕

5 示される単量体単位0～25モル%からなる重合体からなる層とを積層して得られる含フッ素接着性積層フィルムが、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、積層体の使用時の非粘着性、撥水性に特に優れている点で好ましい。

本発明の2層からなる接着性積層フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、特に限定されないが、2層合わせて5～5000 μm 、好ましくは10～1000 μm 、とくに好ましくは12～500 μm である。

10 各層の厚みは、接着剤層(A-1)1～1000 μm 、含フッ素エチレン性重合体層(D-1)4～4995 μm 程度のものが使用でき、好ましくは接着剤層(A-3～500 μm 、含フッ素ポリマー層(D-1)5～990 μm 、とくに好ましくは(A-1)5～200 μm 、(D-1)10～490 μm である。

15 本発明においては、接着性フィルムおよび接着性積層フィルムのうち少なくとも1つの層中に特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他の特性を向上せしめることも可能である。

20 本発明の接着性フィルムは、それに用いた重合体の種類や、目的となるフィルムの形状により、ヒートプレス法、押出法、切削法、あるいは、粉体、水性または有機溶剤分散体等を塗装したのちに連続したフィルムを得る方法など種々の製法により得ることができる。

たとえば、本発明のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料は比較的低温でも良好な溶融成形性を有する接着性材料であり、そのため、圧縮成形、押出成形などが採用され、とくに生産性、品質面などの理由から溶融押出成形が好ましい方法である。

本発明の(A-1)と(D-1)の2層からなる接着性積層フィルムの接合一体化は、(A-1)と(D-1)のそれぞれの成形フィルムを重ね合わせて圧縮成形する方法、また一方の成形フィルム上に他方を塗装する方法、共押出成形法により、

フィルム成形と同時に接合一体化を達成する方法などが採用でき、なかでも生産性や品質面で多層共押出成形法が好ましい。

5 本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムの他の材料との接着は、加熱などにより熱活性化によって達成され、さらには熱溶融接着が好ましい。特に本発明の含フッ素接着性材料は熱溶融接着時において特に他の材料と強固な接着力を示すことができるものである。代表的な接着方法として熱ロール法や、熱プレス法、高周波加熱法、真空圧着法(真空プレスなど)、空気圧法などがあり、他の材料が熱可塑性樹脂の場合はたとえば共押出法であり、他の材料の種類や形状やフィルムの形状や種類などによって適宜選択できる。

10 本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムは、前記のごとく種々の形状、大きさ、厚さなどにより構成され、種々の材料に対する優れた接着性と、含フッ素ポリマーのもつ優れた特性により、広範囲の用途に使用されうる。たとえば、金属材料の保護被覆材としての使用があり、具体的には、化学プラント配管に巻きつける防食テープ、同じく罐体の底部に巻く防食テープ、船舶のデッキなどの配管の防食を目的としたテープ、その他の配管用防食テープ、看板、農業用
15 その他の温室の屋根あるいは側壁、外装材、太陽電池の表面のような耐候性が要求される用途、また耐汚染性の優れた内装材にも適している。さらに、食品包装、薬品包装のような耐薬品性を必要とする用途にも使用できる。

20 また、コピー機、プリンターなどの定着ロールや加圧ロール、食品加工装置、調理機器などの非粘着性・低摩擦性を必要とする用途、プリント基板などの電気特性を必要とする用途、撥水ガラスなどの撥水性を必要とする用途、その他液晶ディスプレイなどの液晶関連材料、自動車関連材料などに使用できる。

さらに本発明は、前記含フッ素接着性材料からなる層と他の材料からなる層とが積層されてなる積層体に関する。

25 本発明のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料(A)は、前述の表面処理などを行なわずとも直接種々の無機材料や有機材料などの多種の材料と良好な接着性を有し、種々の積層体を形成することができる。

本発明の第1の積層体(以下、「積層体1」ともいう)は、

(A-2) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(B-1) 層 (A-2) と、特にカルボニル基含有官能基と親和性または反応性を示す官能基を有する有機材料からなる層とからなる積層体である。

積層体 1 の厚さは、10～10000 μm 、好ましくは15～4000 μm であってよい。含フッ素接着性材料の層 (A-2) の厚さは、1～2000 μm 、好ましくは3～1000 μm であってよい。有機材料の層 (B-1) の厚さは、5～9000 μm 、好ましくは10～3000 μm であってよい。

つまり本発明の含フッ素接着性材料 (A-2) は含まれるカルボニル基含有官能基の効果により含フッ素ポリマー以外の有機材料においても、良好な接着性を与え、なかでも (A-2) 中のカルボニル基含有官能基と反応性又は親和性を有する官能基を有する有機材料が (A-2) との接着力において好ましい。

本発明の積層体 1 における有機材料とは、合成樹脂、合成ゴム、合成繊維、合成皮革などの合成高分子材料、天然ゴム、天然繊維、木材、紙類、皮革類などの天然の有機物、または、それらの複合物である。

そのなかでも、非フッ素系ポリマー材料が含フッ素ポリマーと積層することにより、互いの欠点となる性能を補い合い、種々の用途に用いられる点で好ましい。

非フッ素系ポリマーは、たとえばポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系、酢酸ビニル系、ポリオレフィン、塩化ビニル系、ポリカーボネート、スチレン系、ポリウレタン、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS)、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルサルホン (PES)、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリアラミド、ポリアセタール、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、セルロース誘導体などがあげられる。

それらのなかでも①分子中にカルボニル基含有官能基と反応性又は親和性を有する官能基を有するポリマー材料が本発明の含フッ素接着性材料との接着性において好ましい。本発明において、カルボニル基含有官能基と反応性を有する官能基とは、後述する成形条件を採用した際に、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基と成形時に反応し、化学結合を形成し得る官能基をいう。また、カルボニル基含有官能基と親和性を有する官能基とは、カーボネート基および／

またはカルボン酸ハライド基のような極性基とある程度の分子間力を発現し得る官能基であって、炭素原子および水素原子以外の原子を少なくとも1つ有する官能基である。具体的にはヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩類、エステル基、カーボネート基、アミノ基、アミド基、イミド基、メルカプト基、チオレート基、スルホン酸基、スルホン酸塩類、エポキシ基などの官能基を有するものが好ましい。②耐熱性に優れたポリマー材料が、フッ素樹脂に必要とされる高い成形温度に耐え、積層体全体の耐熱性を維持し、含フッ素ポリマーの優れた特性と相手材となるポリマー材料の特徴を合わせもった積層体をうる点で好ましい。③熱可塑性樹脂であることが本発明の含フッ素接着性材料との接着と成形が同時に行なうことができる点、すなわち、多層での熔融成形が可能である点で好ましく、なかでも結晶融点が270℃以下さらには230℃以下の熱可塑性樹脂が共押出等の多層成形が適用でき、しかも得られた積層体は優れた接着性を示す点で好ましい。

具体的にはポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、PES、ポリスルホン、PPO、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、エポキシ変性ポリエチレン等のエチレン重合体などが好ましく、その中でも熔融成形性に優れ、ポリマー自体が機械的特性に優れており、さらにフッ素樹脂と積層化することによって、優れた耐薬品性、耐溶剤性、溶剤不透過性、耐候性、防汚性、光学特性(低屈折率性)を付与できる点でポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどがとくに好ましい例示である。

そのなかでも、ポリアミドが好ましく、ポリアミドの具体例として(1)ポリアミド系樹脂、(2)ポリアミド系エラストマー、(3)ポリアミド系樹脂アロイなどが例示できる。

具体例は以下の通りである。

(1)環状脂肪族ラクタムの開環重合;脂肪族および/または脂環族ジアミンと脂肪族および/または脂環族ジカルボン酸との縮合重合;アミノカルボン酸の縮合重合;不飽和脂肪酸の二量化により得られる炭素数36のジカルボン酸を主成分とするいわゆるダイマー酸と短鎖二塩基酸とジアミン類の共重合等で合成されるポ

リアミド系樹脂。

- 例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン66/12、ナイロン46およびメタキシリレンジアミン/アジピン酸の重合体、あるいはこれらを構成するモノマー類とダイマー酸との共重合体、ならびにこれらのブレンド物等を挙げることができる。

ポリアミド樹脂の平均分子量は、通常5,000~500,000である。これらのポリアミド樹脂の中でも本発明の積層チューブに好ましく使用されるのは、ポリアミド11、12、610、612である。

- (2) ポリアミド成分を結晶性のハードセグメントとし、ポリエーテルあるいはポリエステルをソフトセグメントとするABA型ブロックタイプのポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミドおよびポリエステルアミドであるエラストマーであるポリアミドエラストマー。これは、例えば、ラウリルラクタムとジカルボン酸およびポリテトラメチレングリコールとの縮合反応で得られる。

- ハードセグメント部のポリアミド中の繰り返し単位の炭素数およびソフトセグメント部の繰り返し単位の化学構造並びにそれらの割合、あるいはそれぞれのブロックの分子量は、柔軟性と弾性回復性の面から自由に設計できる。

(3) ポリアミド系アロイ

(3.1) ポリアミド/ポリオレフィン系アロイ

- 例えば、デュポン社製ザイテルST、旭化成株式会社製レオナ4300、三菱化学株式会社製ノパミッドST220、株式会社ユニチカ製ナイロンEX1020等。

(3.2) ポリアミド/ポリプロピレン系アロイ

例えば、昭和電工製システマーS。

(3.3) ポリアミド/ABS系アロイ

例えば、東レ株式会社製トヨラックSX。

- (3.4) ポリアミド/ポリフェニレンエーテル系アロイ

例えば、日本GEプラスチック製ノリルGTX600、三菱化学株式会社製レマロイB40等。

(3.5) ポリアミド/ポリアリレート系アロイ

例えば、株式会社ユニチカ製X9

などが挙げられる。

また本発明の含フッ素接着性材料(A-2)と有機材料(B-1)からなる積層体1は、さらに含フッ素接着性材料(A-2)側にカルボニル基含有官能基を有さない含フッ素重合体からなる層(D)を積層することができる。

- 5 この場合、これら3層からなる積層体の接着層として用いる含フッ素接着性材料は、含フッ素重合体と同様の組成でカルボニル基含有官能基を含有する含フッ素エチレン性重合体からなるものが互いの接着性の点で好ましい。3層積層体の厚さは、25～10000 μ m、好ましくは40～4000 μ mであってよい。含フッ素接着性材料からなる層(A-2)の厚さは、5～2000 μ m、好ましくは10～1000 μ mであってよい。カルボニル基含有官能基を含まない含フッ素重合体からなる層(D)の厚さは、10～5000 μ m、好ましくは15～3000 μ mであってよい。有機材料からなる層(B-1)の厚さは、10～5000 μ m、好ましくは15～3000 μ mであってよい。
- 10

- つまり(A-3) 前記含フッ素接着性材料からなる層と
- 15 (D-2) カルボニル基含有官能基を含まない含フッ素重合体からなる層と
- (B-2) 前記有機材料からなる層
- からなる積層体であって

層(A-3)が層(D-2)と層(B-2)との間に位置し、接着層を形成した積層体であり、有機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与える。

- 20 本発明の含フッ素接着性材料(A-3)、含フッ素重合体(D-2)と有機材料(B-2)とからなる積層体において、各層に接着性や含フッ素ポリマーおよび有機材料の特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良およびその他の特性を向上せしめることも可能である。
- 25

ところで、ポリアミドは高強度、高靱性、加工性に優れホース、チューブ、パイプなどに広く用いられている。一方、一般に耐油性にも優れているがアルコール系の溶剤に対して弱く、特に低級アルコールを含むガソリンを用いた場合の耐油性(耐ガソール性)が悪くなり、膨潤を引き起こし、場合によっては強度低

下などの材料劣化を起こす。

したがってポリアミドと含フッ素ポリマーとを積層し、耐ガソール性を改善し、燃料配管用チューブとして利用することが求められ、従来より種々の検討が行なわれている。たとえば、ポリアミドとE T F Eの積層チューブを共押出法などによりうるため、接着層としてポリアミドとE T F Eからなる組成物を接着層として使用したものがあるが(W O 9 5 / 1 1 9 4 0パンフレット、W O 9 6 / 2 9 2 0 0パンフレット)、これらの接着層材料は、ポリアミドとE T F Eからなる組成物であって、それ自体、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性などが不充分である。また、ポリアミドと接着層との接着は化学反応などで接着しているわけではなく、単なるアンカー効果によるものであり、接着層組成物のモルホロジーに作用されやすく、押出成形条件、使用温度などの環境変化により接着力が大きく変化するという問題がある。

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリアミドとも特に強固に接着し、上記の問題を改善した積層体を提供することができるものである。

したがって、ポリアミドからなる層と本発明の含フッ素接着性材料からなる層からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースは、燃料配管用、薬液用チューブあるいはホースとして効果的に利用できる。

ポリアミドからなる層を含む多層チューブあるいはホースの好ましい具体例としては、

- i) (A-4) 前記重合体(I)からなる含フッ素接着性材料からなる層
- (B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層(A-4)が内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホース；

- ii) (A-4) 前記共重合体(I)からなる含フッ素接着性材料からなる層
- (D-3) エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体(E T F E)からなる層

- (B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであ

って、層(D-3)が最内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホース；

iii) (A-4) 前記共重合体(I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層
(B-3) ポリアミドからなる層

5 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層(A-4)が内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホース；

iv) (A-4) 前記共重合体(I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層
(D-3) PVdFまたはVdF系共重合体からなる層

10 (B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層(D-3)が最内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホース；

v) (B-3) ポリアミドからなる層

15 (A-4) 前記共重合体(I)または(I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層(A-4)が2つの層(B-3)の中間層に位置することを特徴とする多層
20 チューブあるいはホースなどがあげられる。

これらの多層チューブあるいはホースの各層には、本発明の目的の特性を損なわない範囲で前述の充填剤、補強剤、添加剤等を添加できる。特に燃料配管材料や薬液チューブに用いる場合、内層の含フッ素重合体からなる層((A-4)又は(D-3))においては導電性を付与する充填剤を添加することが好ましい。

25 またさらに、ポリアミドからなる層を含む多層チューブあるいはホースの好ましい具体例として、

vi) (A-4) 前記共重合体(I)からなる含フッ素接着性材料からなる層

(D-3) エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体(ETFE)からなる層

(E-3) 導電性を付与する充填材を添加したエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体 (ETFE) からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

5 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層 (E-3) が最内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホース；

vii) (A-4) 前記共重合体 (I) からなる含フッ素接着性材料からなる層

(D-3) PVdFまたはVdF系共重合体からなる層

10 (E-3) 導電性を付与する充填材を添加したPVdFまたはVdF系共重合体からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる多層チューブあるいはホースであって、層 (E-3) が最内層を形成していることを特徴とする多層チューブあるいはホースが挙げられる。

15 具体例vi) およびvii)において、最内から、(E-3) / (D-3) / (A-4) / (B-3) の順に位置してよい。

これら具体例vi)とvii)では、燃料や各種溶剤に対する耐性の効果は (D-3) 層を厚くすることで自由に調節ができ、そのため、導電層である (E-3) 層を可能な限り薄くすることが可能であり、導電性を付与する充填材を添加した
20 ことによる (E-3) 層の特に低温での耐衝撃性の低下の影響を最小限に抑えることができる。すなわち、具体例vi)とvii)では、具体例ii)とiv)において (D-3) 層に導電性を付与する充填材を添加することによって最内層を導電層にした場合に比べ、低温での耐衝撃性により優れるという特徴を有する。

本発明の多層チューブおよびホースは種々の後加工により必要な形状にすることが
25 ができる。例えばコネクタなどの必要な部品を付け加えたり、曲げ加工により、L字、U字の形状としたり、コルゲート管の形状としたりできる。

さらに本発明の多層チューブおよびホースは、その外側にこれを保護する役目の保護層 (F) を備えていても良い。この層 (F) は、熔融加工可能な材料からなる場合には、多層チューブあるいはホースと同時に共押出成形されるか、また

は多層チューブあるいはホースの成形工程とは別の工程において成形および積層される。この層（F）を構成する材料は、多層チューブおよびホースを保護する機能、例えば絶縁性や衝撃吸収性を有する材料あれば、特に限定されない。

さらに本発明の含フッ素接着性材料を用いた積層体の好ましい具体例としては、

5 （A－5）前記含フッ素接着性材料（A）からなる層と

 （B－4）エチレン重合体からなる層

からなる積層体である。本発明において「エチレン重合体」とは、主要構成モノマーとしてエチレンを含む熱可塑性ポリマーを意味し、エチレン単位がポリマーの総モノマーに対して20モル%以上、特に30モル%以上、例えば50モル%
10 以上であることが好ましい。エチレン重合体（B－4）は前述のカーボネート基やカルボン酸ハライド基と反応性又は親和性を有する官能基を有していることがより好ましく、具体的には、エポキシ変性ポリエチレン、エチレン／酢ビ共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸誘導体共重合体などが好ましい例示である。これらの積層
15 体は、前述と同様、種々の形状に成形でき、なかでも、タンクの形状にした場合、例えば、近年樹脂化が進んでいる、自動車用ガソリントankとして利用でき、燃料透過性を改善できたり耐熱性を付与できたりする。

 具体的には

 i) （A－5）前記重合体（I）又は（III）からなる含フッ素接着性材料

20 （B－4）エチレン重合体

からなり、（A－5）が内層側に位置する積層体がタンク状に成形されてなるものの；

 ii) （B－4）エチレン重合体

 （A－5）前記重合体（I）又は（II）又は（III）からなる含フッ素接着性
25 材料

 （B－4）エチレン重合体

からなり、（A－5）が2つの（B－4）層の間に位置する積層体がタンク状に成形されてなるものなどが好ましくあげられる。

またさらに、本発明の含フッ素接着性材料と、エチレン重合体とからなる積層

5 体を、ボトルの形状にした場合、例えば、含フッ素ポリマーの優れた耐薬品性を利用して、各種の液状化合物（薬液）を貯蔵および搬送する際に使用されるいわゆる薬液ボトルとして利用できる。特に半導体の製造工程で使用される薬液は、容器から溶出する成分を抑えて高純度が保持される必要性があることから、この用途に特に有用である。

具体的には

- i) (A-5) 前記重合体 (I) 又は (III) からなる含フッ素接着性材料
(B-4) エチレン重合体

10 からなり、(A-5) が内層側に位置する積層体がボトル状に成形されてなるものが好ましく、特に前記重合体 (III) からなる層が内層に位置する積層体が好ましい。

本発明の積層体 1 の製法は、含フッ素接着性材料の種類や形態、有機材料の種類や形状によって適宜選択される。

15 たとえば、含フッ素接着性材料を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、有機材料の成形品と重ね合わせ、前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、含フッ素接着性材料を水性または有機溶剤分散体、粉体などのコーティング剤の形態とし、これを有機材料からなる成形品の上に塗布し、加熱などによる熱活性化させる方法、インサート成形法、または本発明の含フッ素接着性材料と熔融成形可能な熱可塑性ポリマーとを積層する場合は、共押出法などが採用できる。

20 これらの方法により本発明の積層体はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

25 さらに本発明は、カルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料 (A) と有機材料 (B) とを成形温度、つまり成形時の樹脂温度がそれぞれの結晶融点又はガラス転移点を越える温度で同時押出しにより成形することを特徴とする多層成形品の製法に関する。つまり、同時熔融押出しによって、(A) と (B) の接着と、目的の形状への成形を同時に、連続的に達成できるため生産性に優れ、かつ接着性能も良好となる点で好ましい。

また、本発明の製法において含フッ素接着性材料(A)と有機材料(B)がいずれも、結晶融点又はガラス転移点が270℃以下の熱可塑性樹脂、さらには230℃以下の熱可塑性樹脂を選択することが層間接着力が良好な点で好ましい。

さらに、成形温度、つまり成形時の樹脂温度を350℃以下で、さらには300℃以下におさえることが、(A)、(B)間の層間接着力、成形品の外観が良好となる点で好ましい。

成形温度(樹脂温度)が、カルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料(A)または有機材料(B)の結晶融点またはガラス転移点以下である場合には、含フッ素接着性材料(A)または有機材料(B)のいずれかの流動性が不十分となり、(A)、(B)間での接着が十分に達成できなかつたり、成形体表面の肌荒れなどの外観不良が生じたりすることがある。

又さらに、成形温度が高すぎると、(A)、(B)間での接着不良や、はくりが生じたり、成形体表面や、(A)(B)の界面での発泡や肌荒れ、着色などの外観不良が生じるため好ましくない。

さらに本発明者らは、結晶融点230℃以下の含フッ素接着性材料(A)と熱可塑性樹脂(B)とをそれぞれの結晶融点を越え、かつ300℃以下の成形温度で同時溶融押出法により成形することによって、層(A)と(B)の間の強固な層間接着力と優れた外観・品質をあわせもった成形品を、生産性良く製造できることを見いだしたものである。

本発明の第2の積層体(以下、「積層体2」ともいう)は、
(A-5) 前記含フッ素接着性材料(A)からなる層と
(C-1) 無機材料からなる層
とからなる積層体である。

積層体2の厚さは、15~10000μm、好ましくは25~4000μmであってよい。含フッ素接着性材料からなる層(A-5)の厚さは、1~2000μm、好ましくは3~1000μmであってよい。無機材料からなる層(C-1)の厚さは、0.1~9000μm、好ましくは1~3000μmであってよい。

無機材料(C-1)としては、具体的には、金属系材料や非金属系無機材料などがあげられる。

金属系材料は金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

5 本発明の積層体において、用いられる金属系材料(C-1)の種類は、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられ、目的や用途により選択できる。

10 合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-C1、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅(ブロンズ)、珪素青銅、珪素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン(Dニッケル)、ニッケル-アルミニウム(Zニッケル)、ニッケル-珪素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイな
15 どのニッケル合金などがあげられる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジグ、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩皮膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を
20 施してもよい。

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を
25 目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

なお、接着性が良好で、含フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能を付与できるものとして、アルミニウム系金属材料、鉄系金属材料および銅系金属材料が好ましい。

非金属系無機材料としては、結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱

線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系材料、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系材料、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート(GRC)、炭素繊維強化コンクリート(CFRC)、軽量気泡発泡コンクリート(ALC)、複合ALCなどのコンクリート系材料、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系材料、その他石綿スレート、ホーロー鋼板、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、粘土類、ホウ素系材料、炭素系材料などがあげられる。そのなかでもガラス系材料が接着性も良好でかつ、フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能を付与できる点で好ましい。

本発明の含フッ素接着性材料(A-5)と無機材料(C-1)からなる積層体2において好ましい具体例を以下に示す。

i) (A-5) 前記共重合体(I)、(II)または(III)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) アルミニウム系金属材料からなる層からなる積層体。

この場合、アルミニウム系金属材料としては、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting 用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの(アルマイト)や、そのほか前述の表面処理を施したものをを用いることもできる。

ii) (A-5) 前記共重合体(I)、(II)または(III)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) 鉄系金属材料からなる層とからなる積層体。

この場合、鉄系金属材料としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、鑄鉄類などを用いることができる。

さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたもの、たとえば熔融亜鉛メ

5 ッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化皮膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの(たとえばガルバニック鋼板)などを用

15 i)、ii)はそれぞれ、アルミニウム系材料や鉄系材料に耐食性、防錆性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、耐摩耗性を与えることができ、建材、化学プラント用材料、食品加工用機器、調理機器、住宅設備関連部品、家電製品関連部品、自動車関連部品、OA関連部品など種々の用途への展開が可能である点で好ましい。

10 iii) (A-5) 前記共重合体(I I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) 銅系金属材料からなる層からなる積層体。

15 この積層体は吸水性も低く、銅系材料にフッ素樹脂の優れた電気特性を与え、プリント基板、電気電子部品などの電気電子関連用途への展開が可能であり好ましい対象である。

iv) (A-5) 前記共重合体(I)、(I I)または(I I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) ガラス系材料とからなる層からなる積層体。

20 この積層体は透明性を有し、さらにガラス表面に、撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与え、光学関連部品、液晶ディスプレイ関連部品、建材用ガラス、ガラス製調理機器、自動車用ガラスなどに用いることができる。また、ガラスの破損防止の役割もはたし、照明関連機器、不燃性の防火安全ガラスなどに用いることができ、好ましい対象である。

25 v) (A-5) 前記共重合体(I)、(I I)または(I I I)からなる含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) 単結晶又は多結晶シリコン又はアモルファスシリコンなどのシリコン系材料からなる層からなる積層体。

この積層体は透明性を有し、表面に耐候性、防汚性、破損防止性などを与えることができることから、太陽電池を構成する材料に利用でき、好ましい対象であ

る。

また、本発明の含フッ素接着性材料(A-5)と無機材料(C-1)からなる積層体2は、さらに接着剤側にカルボニル基含有官能基を有さない含フッ素重合体(D-4)を積層することができる。

- 5 3層積層体の厚さは、10～10000 μ m、好ましくは15～4000 μ mであってよい。含フッ素接着性材料からなる層(A-5)の厚さは、1～2000 μ m、好ましくは3～1000 μ mであってよい。カルボニル基含有官能基を含まない含フッ素重合体からなる層(D-4)の厚さは、5～5000 μ m、好ましくは10～3000 μ mであってよい。無機材料からなる層(C-1)の厚さは、
10 0.1～5000 μ m、好ましくは1～3000 μ mであってよい。

つまり、本発明の1つの積層体は、

(A-6) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(D-4) カルボニル基含有官能基を含まない含フッ素重合体からなる層と

(C-2) 無機材料からなる層

- 15 からなる積層体であって、

(A-6)からなる層が(D-4)からなる層と(C-2)からなる層との間に位置し、接着層を形成した積層体であり、無機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与えることができる。

- この場合、これら3層からなる積層体2の接着層に用いる含フッ素接着性材料
20 (A-6)は、含フッ素重合体(D-4)と同様の組成でカルボニル基含有官能基を含有する含フッ素エチレン性重合体からなることが互いの接着性の点で好ましい。

- 本発明の無機材料(C-2)との積層体において、含フッ素接着性材料(A-6)や、含フッ素重合体層(D-4)に接着性や含フッ素ポリマーの他の特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、
25 表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他の性質を向上せしめることも可能である。

本発明の積層体2の製法は、含フッ素接着性材料の種類や形態、無機材料の種類や形状によって適宜選択される。

- たとえば、含フッ素接着性材料を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、無機材料と重ね合わせ、前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、含フッ素接着性材料を水性または有機溶剤分散体、粉体などのコーティング剤の形態とし、無機材料の上に塗布し、加熱などにより熱活性化させる方法、
- 5 インサート成形法などが採用できる。

これらの方法により本発明の積層体2はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

10 発明の好ましい態様

次に、本発明を参考例、実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

以下の参考例、実施例において、以下のような測定を行った。

(1)カーボネート基の個数

- 15 得られた含フッ素ポリマーの白色粉末または溶融押出ペレットの切断片を室温にて圧縮成形し、厚さ0.05~0.2mmのフィルムを作成した。フィルムの赤外吸収スペクトル分析によってカーボネート基(—OC(=O)O—)のカルボニル基に帰属される 1809 cm^{-1} のピークの吸光度を測定した。下式(1)によって主鎖炭素数 10^6 個当たりのカーボネート基の個数(N)を算出した。

$$20 \quad N = 500AW / \epsilon d f \quad (1)$$

A: カーボネート基(—OC(=O)O—)に由来する 1809 cm^{-1} ピークの吸光度

ϵ : カーボネート基(—OC(=O)O—)に由来する 1809 cm^{-1} ピークのモル吸光度係数 [$\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]。モデル化合物より $\epsilon = 170$ とした。

- 25 W: モノマー組成から計算される組成平均モノマー分子量

d: フィルムの密度 [g/cm^3]

f: フィルムの厚さ [mm]

なお、赤外吸収スペクトル分析は、Perkin-Elmer FTIRスペクトロメーター1760X(パーキンエルマー社製)を用いて40回スキャンして行った。

得られたIRスペクトルをPerkin-Elmer Spectrum for Windows Ver. 1.4 Cにて自動でベースラインを判定させ 1809 cm^{-1} のピークの吸光度Aを測定した。また、フィルムの厚さはマイクロメーターにて測定した。

(2) カルボン酸フルオライド基の個数

- 5 (1)と同様にして得たフィルムの赤外スペクトル分析により、カルボン酸フルオライド基($-\text{C}(=\text{O})\text{F}$)のカルボニル基に帰属される 1880 cm^{-1} のピークの吸光度を測定した。カルボン酸フルオライド基に由来する上記ピークのもル吸光度係数 $[1\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$ をモデル化合物により $\epsilon=600$ とした以外は、式(1)を用いて上記(1)の方法と同様にしてカルボン酸フルオライド基の個数を測定した。
- 10

(3) ポリマーの組成

^{19}F -NMR分析により測定した。

(4) 融点(T_m)

- セイコー型DSC装置を用い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温したときの融解ピークを記録し、ピーク極大値に対応する温度を融点(T_m)とした。
- 15

(5) MFR (Melt flow rate)

メルトインデクサー(東洋精機製作所(株)製)を用い、所定の温度、5 kg荷重下で直径2 mm、長さ8 mmのノズルから単位時間(10分間)に流出するポリマーの重量(g)を測定した。

- 20 (6) 接着剥離強度

チューブから1 cm幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機にて、 $25\text{ mm}/\text{min}$ の速度で 180° 度剥離試験を行ない、伸び量-引張り強度グラフにおける極大5点平均を外層-中間層間の接着剥離強度として求めた。

(7) 接着剥離面の外観

- 25 外層-中間層間で剥離した多層チューブサンプルの外層側剥離面を目視にて観察し、均一な剥離をしているもの(すなわち、剥離表面が滑らかな場合)を「○」とした。不均一な剥離を「△」または「×」とした。「△」は、剥離表面が部分的に荒れていることを示す。「×」は、ほぼ全面が荒れていることを示す。剥離表面が荒れている場合には、一般に良好な接着強度が得られない。こ

れは成形時のガスの発生等に依ると考えられる。

合成例 1 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

内容積 820 L のガラスライニング製オートクレーブに純水 200 L を入れ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、真空にし、1-フロオロー 1, 1-ジクロ
5 ロエタン 113 kg およびヘキサフルオロプロピレン 95 kg、シクロヘキサン 85 g を仕込んだ。次いで、式 (iii) :



で示されるパーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) 292 g を窒素ガスを用いて圧入し、槽内温度を 35℃、攪拌速度を 200 rpm に保った。

10 さらにテトラフルオロエチレンを 7.25 kg/cm² G まで圧入し、その後、エチレンを 8 kg/cm² G まで圧入した。

次いで、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 1.9 kg を仕込むことにより重合を開始した。重合の進行とともに槽内圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/エチレン/ヘキサフルオロプロピレンの
15 混合ガス (モル比 = 39.2 : 43.6 : 17.3) を追加圧入して重合圧力を 8 kg/cm² G に保ちながら重合を続け、途中、式 (iii) の化合物 1100 g を 20 回に分割してマイクロポンプで仕込み、重合を合計 32 時間行なった。

重合終了後、内容物を回収し、水洗し、濾過後、80℃で8時間の減圧乾燥を施して、粉末状のポリマー 95 kg を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

20 合成例 2 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

1000 L のステンレス製オートクレーブに純水 400 L を入れ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、真空にし、パーフルオロシクロブタン 262 kg を仕込んだ。次いで、式 (iii) で示されるパーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) 2.36 kg を窒素ガスを用いて圧入し、槽内温度を 20℃、攪拌
25 速度を 180 rpm に保った。

さらにテトラフルオロエチレンを 8.57 kg/cm² G まで圧入し、その後、エチレンを 9.13 kg/cm² G まで圧入した。その後、槽内温度を 35℃にし、槽内圧力を 12 kg/cm² G とした。

次いで、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶

液 2.3 kg を仕込むことにより重合を開始した。重合の進行とともに槽内圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン／エチレンの混合ガス（モル比＝66：34）を追加圧入して重合圧力を 12 kg/cm² G に保ちながら重合を続け、途中、式 (iii) の化合物 2.4 kg をマイクロポンプに連続的に供給し、重合を合計 15 時間行なった。

重合終了後、内容物を回収し、水洗し、濾過後、80℃で8時間の減圧乾燥を施して、粉末状ポリマー 33.9 kg を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 3（カーボネート基およびカルボン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマーの合成）

合成例 1 で得られたポリマーの粉末を単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）、VS50-24）（L/D＝24）（スクリー直径：50 mm）に投入し、シリンダー温度 300～320℃、ダイス付近の樹脂温 320℃にて押出しを行ない、ペレットを得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 4（カーボネート基およびカルボン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマーの合成）

シリンダー温度を 320～350℃、ダイス付近の樹脂温を 350℃とする以外は、合成例 2 と同様の操作を行ない、合成例 1 で得られたポリマーの粉末から、ペレットを得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 5（カーボネート基およびカルボン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマーの合成）

合成例 4 と全く同様の操作を行ない、合成例 2 で得られたポリマーの粉末から、ペレットを得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 6（カルボニル基含有官能基を有さない含フッ素ポリマーの合成）

合成例 1 と同様にして合成したポリマーの粉末 95 kg、純水 100 L を 500 L ステンレス製のオートクレーブに入れ、28%アンモニア水 7 kg を加え、攪拌を行ないながら 80℃で5時間加熱した。内容物の粉末を取り出し、水洗し、濾過後、80℃で8時間の減圧乾燥を施して、粉末状ポリマー 93 kg を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 7 (カーボネート基を含有する含フッ素ポリマーの合成)

内容積 820 L のガラスライニング製オートクレーブに純水 195.4 L を入れ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、真空にし、パーフルオロシクロブタン 445.4 kg およびパーフルオロメチルビニルエーテル 83.0 kg、テトラフルオロエチレン 30.3 kg を仕込んだ。槽内温度を 35℃、攪拌速度を 150 rpm に保った。その後、ジノルマルプロピルパーオキシジカルボネートの 50% メタノール溶液 1.0 kg を窒素ガスで圧入することにより、重合を開始した。

重合の進行と共にガスモノマーが消費され、槽圧が減少するので、テトラフルオロエチレン／パーフルオロメチルビニルエーテル (モル比 85/15) 混合ガスを、槽圧が 7 kgf/cm² (ゲージ圧) を保つように追加圧入し、34 時間重合を行った。

重合終了後、生成物を回収、水洗し、70℃で10時間の減圧乾燥を施し、粉末状ポリマー 64 kg を得た。

このポリマーの粉末を単軸押出機 (田辺プラスチック機械 (株)、VS50-24) (L/D=24) (スクリュ直径: 50 mm) に投入し、シリンダー温度 230~240℃、ダイス付近の樹脂温 258℃にて押出しを行い、ペレットを作成した。得られたペレットの物性を表 1 に示す。

合成例 8 (カーボネート基を含有する含フッ素ポリマーの合成)

内容積 820 L のガラスライニング製オートクレーブに純水 273 L を入れ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、真空にし、ヘキサフルオロプロピレン 164 kg およびテトラフルオロエチレン 1.5 kg を仕込んだ。槽内温度を 65℃、攪拌速度を 200 rpm に保った。その後、ジノルマルプロピルパーオキシジカルボネートの 50% メタノール溶液 8 kg を窒素ガスで圧入することにより、重合を開始した。

重合の進行と共にガスモノマーが消費され、槽圧が減少するので、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン (モル比 86.5/13.5) の混合ガスを、槽圧が 4.5 kgf/cm² (ゲージ圧) を保つように追加圧入し、60 時間重合を行った。なお、ジノルマルプロピルパーオキシジカルボネートの失

活に合わせて、30時間毎にジノルマルプロピルパーオキシジカルボネートの50%メタノール溶液4kgを圧入した。

重合終了後、生成物を回収、水洗し、80℃で8時間の減圧乾燥を施し、粉末状ポリマー15kgを得た。

- 5 このポリマーの粉末を単軸押出機（田辺プラスチック機械（株）、VS50-24）（ $L/D=24$ ）（スクリー直径:50mm）に投入し、シリンダー温度230～240℃、ダイス付近の樹脂温258℃にて押出しを行い、ペレットを作成した。得られたペレットの物性を表1に示す。

表 1

	モノマー組成 (モル%) TFE/Et/HFP/式 (iii) の化合物/ 式 (i) の化合物	主鎖炭素 10 ⁶ 個に対する個数		融点 (°C)	MFR [$\frac{g}{10min}$] (測定温度)
		カーボネート基	加ポリ酸ポリアリド・基		
合成例 1	38.9/45.9/14.8/0.4/0	411	検出せず	171.8	7.1 (230°C)
合成例 2	63.5/33.4/0/3.1/0	556	検出せず	209.7	18.4 (297°C)
合成例 3	38.9/45.9/14.8/0.4/0	128	10	171.8	7.1 (230°C)
合成例 4	38.9/45.9/14.8/0.4/0	57	30	171.8	7.1 (230°C)
合成例 5	63.5/33.4/0/3.1/0	68	38	209.7	18.4 (297°C)
合成例 6	38.9/45.9/14.8/0.4/0	検出せず	検出せず	171.8	7.1 (230°C)
合成例 7	85.3/0/0/0/14.7	143	検出せず	209.5	12.5 (265°C)
合成例 8	86.5/0/13.5/0/0	135	検出せず	204.8	19.5 (297°C)

TFE: テトラフルオロエチレン

式 (iii) の化合物: $CH_2=CF(CF_2)_3H$

Et: エチレン

式 (i) の化合物: $CF_2=CFOCF_3$

HFP: ヘキサフルオロプロピレン

参考例 1 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーのペレット作成)

合成例 1 で得たポリマーの粉末を単軸押出機 (田辺プラスチック機械 (株)、VS 50-24) (L/D=24) (スクリー直径: 50mm) に投入し、シリンダー温度 190~235℃、ダイス付近の樹脂温 235℃にて押出しを行ない、ペレットを作成した。得られたポリマー中において、カーボネート基は主鎖炭素数 1×10^6 個に対して 381 個であり、カルボン酸フルオライド基は検出されなかった。

参考例 2 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーのペレット作成)

シリンダー温度を 230~240℃、ダイス付近の樹脂温を 258℃とする以外は、参考例 1 と同様の操作を行ない、合成例 2 で得られたポリマーの粉末から、ペレットを作成した。得られたポリマー中において、カーボネート基は主鎖炭素数 1×10^6 個に対して 524 個であり、カルボン酸フルオライド基は検出されなかった。

参考例 3 (カルボニル基含有官能基を有さない含フッ素ポリマーのペレット作成)

参考例 1 と同様の操作を行ない、合成例 6 で得られたポリマーの粉末から、ペレットを作成した。得られたペレット中において、カーボネート基およびカルボン酸フルオライド基は検出されなかった。

実施例 1 (多層チューブの作成)

ポリアミド 12 のペレット (宇部興産株式会社製、商品名: UBE 3035MI1) と合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて、外層にポリアミド 12、中間接着層に合成例 3 で得た含フッ素ポリマー、内層に導電性 ETFE (ダイキン工業製、商品名: EP 610AS) を配した外径約 8mm、内径約 6mm の多層チューブ (3 層) をマルチマニホールドダイを備えた 3 種 3 層の同時押出機により表 2 に示す条件で成形した。得られた多層チューブの接着剥離強度と剥離後の接着界面の外観を測定した。試験結果を表 3 に示す。

実施例 2

合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、合成例 4 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様

にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

実施例 3

5 合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、合成例 5 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

実施例 4

10 合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、合成例 7 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

実施例 5

15 合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、合成例 8 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

比較例 1

20 合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、参考例 1 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

比較例 2

25 合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、参考例 2 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

比較例 3

合成例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットに代えて、参考例 3 で得た含フッ

素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 1 と同様にして表 2 に示す条件でチューブの作成および試験を行なった。試験結果を表 3 に示す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
中間層の樹脂	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 7	合成例 8	参考例 1	参考例 2	参考例 3
外層の樹脂								
内層の樹脂								
	ポリアミド 12							
	導電性 E T F E							
中間層	シリンダー温度(°C)	230~270	230~270	230~270	230~270	230~270	230~270	230~270
	樹脂温度(°C)	258	258	258	258	258	258	258
内層	シリンダー温度(°C)	295~335	295~335	295~335	295~335	295~335	295~335	295~335
	樹脂温度(°C)	333	333	333	333	333	333	333
外層	シリンダー温度(°C)	210~245	210~245	210~245	210~245	210~245	210~245	210~245
	樹脂温度(°C)	245	245	245	245	245	245	245
ダイ温度(°C)		280	280	280	280	280	280	280
チューブ引取速度(m/分)		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0

表 3

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
中間層の樹脂		合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 7	合成例 8			参考例 1	参考例 2	参考例 3
外層の樹脂											
内層の樹脂											
ポリアミド 12											
導電性 E T F E											
チューブ 形状	外径 (mm)	7.98	8.01	8.03	7.99	8.03			8.00	8.04	8.01
	内層の厚み (mm)	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16			0.16	0.14	0.15
	中間層の厚み (mm)	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09			0.09	0.09	0.08
	外層の厚み (mm)	0.73	0.69	0.74	0.75	0.75			0.74	0.75	0.76
接着強度 (N/cm)		15.6	32.7	31.8	30.8	26.5			13.0	11.6	0.0 [*]
接着剥離面の外観		○	○	○	○	○			×	×	×
									(部分剥離 による不均 一さあり)	(部分剥離 による不均 一さあり)	(接着せず)

*) 剥離試験用サンプルをチューブから切り出す時点で自然剥離

実施例 6

フィードブロック・タイプのコートハンガー型Tダイ（リップ間隙800 μ m）を装着した2種2層の押出し装置を用いて、（A）層として合成例3で得た含フッ素ポリマーのペレットを供給し、（B）層としてナイロン12（ダイセルヒュルス社製、商品名：ダイアミドL2101）を供給して多層フィルムを押出した。そして、これを20℃に制御されたキャストイングロールに密着させて冷却し、厚み100 μ mの多層フィルムを連続して巻き取った。成形条件及び得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

尚、フィルムの外観については以下の基準に従って評価した。

○：外観の不具合が全く見られない。

△：全面積の10%未満に何らかの不具合（フローマーク、発泡、白化、ピンホール等）が発生している。

×：全面積の10%以上に何らかの不具合（フローマーク、発泡、白化、ピンホール等）が発生している。

また、フィルムの接着性については以下の基準に従って評価した。すなわち、得られたフィルムの無作為な部分から5cm×4cmの細片100枚を鋭利なカッターを用いて切り出し、手で両層の剥離を試みた。

○：100枚全てで全く剥離できない。

△：1～5枚で剥離することが出来た。

×：6枚以上で剥離することが出来た。

実施例 7

（B）層として、エチレンビニルアルコール共重合体（クラレ製、商品名：エパールF101）を用いる以外は実施例6と同様にして多層フィルムを押出し、得られたフィルムの評価を実施した。成形条件及び得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

実施例 8

（B）層として、変性ポリエチレン樹脂（日本ポリオレフィン製、商品名：レクスパールET182）を用いる以外は実施例6と同様にして多層フィルムを押出し、得られたフィルムの評価を実施した。成形条件及び得られたフィルムの評

価結果を表 4 に示す。

比較例 4

- 5 (A) 層として、参考例 3 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いる以外は実施例 7 と同様にして多層フィルムを押出し、得られたフィルムの評価を実施した。成形条件及び得られたフィルムの評価結果を表 4 に示す。

表 4

		実施例			比較例
		6	7	8	4
シリンダ 温度	A 層	210～245	210～245	210～245	210～245
	B 層	160～245	170～225	150～200	170～225
ダイ温度 (℃)		235	230	225	230
各層の 厚み (μm)	A 層	60	62	60	60
	B 層	40	38	41	38
フィルムの外観		○	○	○	×
フィルムの接着性		○	○	○	×

10

発明の効果

- 15 本発明の含フッ素接着性材料は、加熱溶融接着によって基材、例えばポリアミドと強固に接着できる。そして、含フッ素ポリマーが有する優れた耐薬品性、耐候性、防汚性等の特性を積層体表面に付与することができることから、安価でしかも高機能を有する積層体および各種成形品を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基および／またはカルボン酸ハ
 ライド基を有し、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の合計数が主鎖炭素数
 5 1×10^6 個に対し、150 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる含
 フッ素接着性材料。
2. ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基および／またはカルボン酸ハ
 ライド基を有し、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の合計数が主鎖炭素数
 10 1×10^6 個に対し、100 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる含
 フッ素接着性材料。
3. ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基を、主鎖炭素数 1×10^6 個
 に対し少なくとも10 個以上有する請求項1 または2に記載の含フッ素接着性材
 料。
4. カルボン酸ハライド基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、10 個以上
 15 であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
5. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基をポリマー鎖末端に
 有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
6. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 270°C 以下
 であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
7. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 230°C 以下
 20 であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
8. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 210°C 以下
 であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
9. 含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレンとエチレンからなる
 25 共重合体であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の含フッ素接着
 性材料。

10. 含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレンと式(i):



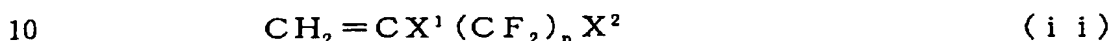
[式中、 Rf^1 は CF_3 または ORf^2 (Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキ

ル基である。)である。]

で示される単量体からなる共重合体であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。

- 5 11. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレン20～80モル%、エチレン10～60モル%及びこれらと共重合可能なエチレン性単量体0～60モル%からなる共重合体である請求項9に記載の含フッ素接着性材料。

12. テトラフルオロエチレンおよびエチレンと共重合可能なエチレン性単量体がヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、式(i i)：



[式中、X¹はHまたはF、X²はH、FまたはCl、nは1～10の整数である。]

で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、プロピレンから選ばれる少なくとも1種である請求項11に記載の含フッ素接着性材料。

- 15 13. (A)請求項1～12のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と、
(B)カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基と親和性または反応性を示す官能基を有する有機材料からなる層と
からなる積層体。

- 20 14. 層(B)が分子鎖中にヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、エステル基、カーボネート基、アミノ基、アミド基、イミド基、メルカプト基、チオレート基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するポリマー材料からなる請求項13に記載の積層体。

- 25 15. 層(B)が結晶融点またはガラス転移点が270℃以下の熱可塑性樹脂からなる請求項13または14に記載の積層体。

16. 層(B)が結晶融点またはガラス転移点が230℃以下の熱可塑性樹脂からなる請求項15に記載の積層体。

17. 層(B)がポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ塩

化ビニル類、ポリアクリル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリオレフィン類、ポリビニルアルコール類、エチレンービニルアルコール共重合体類から選ばれるポリマー材料からなる請求項13または14に記載の積層体。

5 18. 請求項13～17のいずれかの積層体を成形してなる多層チューブまたは多層ホース。

19. 請求項13～17のいずれかの積層体を成形してなる多層フィルムまたは多層シート。

20. 請求項13～17のいずれかの積層体を成形してなるタンク。

21. 請求項13～17のいずれかの積層体を成形してなるボトル。

10 22. (A)請求項1～12のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基と親和性または反応性を示す官能基を有する有機材料であるポリアミド類からなる層

15 とからなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは燃料配管用多層ホース。

23. (A)請求項1～12のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)エチレン重合体からなる層
とからなる積層体を成形してなる燃料タンク。

20 24. (A)請求項1～12のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)エチレン重合体からなる層
とからなる積層体を成形してなる薬液ボトル。

25 25. 請求項18～24に記載の成形品を製造する方法において、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料(A)と、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基に親和性または反応性を示す官能基を有する有機材料(B)とをそれぞれの結晶融点またはガラス転移点を越える温度で同時溶融押出しにより成形することを特徴とする成形品の製法。

26. 270℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料 (A) と

270℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する熱可塑性樹脂からなる有機材料 (B) を

5 それぞれの結晶融点またはガラス転移点を越え、かつ350℃以下の温度にて同時熔融押出しにより成形することを特徴とする請求項25に記載の製法。

27. 230℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料 (A) と

10 230℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する熱可塑性樹脂からなる有機材料 (B) を

それぞれの結晶融点またはガラス転移点を越え、かつ350℃以下の温度にて同時熔融押出しにより成形することを特徴とする請求項25に記載の製法。

28. 成形温度が300℃以下である請求項27に記載の製法。

15 29. (A)請求項1～12のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(C)無機材料からなる層とからなる積層体。

30. 層(C)の無機材料が金属系材料である請求項29記載の積層体。

31. 層(C)の無機材料がガラス系材料である請求項29記載の積層体。

20 32. 請求項13または29に記載の積層体に、さらに含フッ素接着性材料からなる層(A)側にカーボネート基および/またはカルボン酸ハライド基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層(D)を積層した3層以上の構造の積層体。

25 33. 請求項22に記載の積層体に、さらに含フッ素接着性材料からなる層(A)側にカーボネート基および/またはカルボン酸ハライド基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層(D)を積層した3層以上の構造からなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは燃料配管用多層ホース。

34. 請求項22に記載の積層体に、さらに含フッ素接着性材料からなる層(A)側に導電性を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(E)を積層した3層以上の構造からなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは

燃料配管用多層ホース。

35. 請求項33に記載の積層体に、さらに含フッ素エチレン性重合体からなる層(D)側に導電性を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(E)を積層した4層以上の構造からなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは燃料配管用多層ホース。
- 5

36. 請求項22、33～35のいずれかに記載の積層体に、さらにポリアミド類からなる層(B)側に保護層(F)を積層した3層以上の構造からなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは燃料配管用多層ホース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁷ C09J127/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁷ C09J127/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS (STN) , CAOLD (STN) , REGISTRY (STN) , WPIDS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 98/58973, A1 (Daikin Industries, Ltd.), 20 December, 1998 (20.12.98), Claim 6 & EP, 992518, A1	1-36
A	EP, 866108, A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED), 23 September, 1998 (23.09.98), Claims & JP, 9-157616, A & WO, 97/21779, A1	1-36
A	JP, 6-322336, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; example (Family: none)	1-36
A	EP, 601754, A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISYA), 15 June, 1994 (15.06.94), Claims & US, 5415958, A1 & JP, 6-172452, A	1-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November, 2000 (15.11.00)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2000 (28.11.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C09J127/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C09J127/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 98/58973, A1 (ダイキン工業株式会社), 20. 12月. 1998 (20. 12. 98), 特許請求の範囲 6 & EP, 992518, A1	1-36
A	EP, 866108, A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED), 23. 9月. 1998 (23. 09. 9 8), 特許請求の範囲 & JP, 9-157616, A & WO, 97/21779, A1	1-36
A	JP, 6-322336, A (旭硝子株式会社), 22. 11月. 1994 (22. 11. 94), 特許請 求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克 印

4 V 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 601754, A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISYA), 15. 6月. 19 94 (15. 06. 94), 特許請求の範囲&US, 5415958, A1&JP, 6-172452, A	1-36